



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 42 26 211 A 1**

51 Int. Cl.⁵:
B 22 F 9/04

21 Aktenzeichen: P 42 26 211.9
22 Anmeldetag: 7. 8. 92
43 Offenlegungstag: 11. 2. 93

DE 4226211 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31
09.08.91 JP P 223681/91 28.08.91 JP P 242559/91

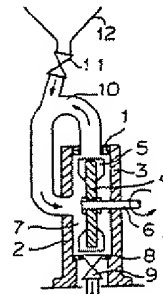
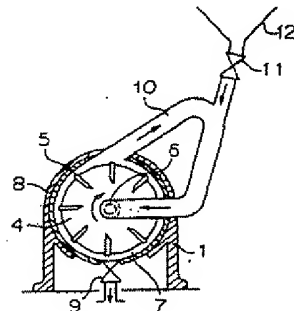
71 Anmelder:
Asahi Glass Co. Ltd., Tokio/Tokyo, JP

74 Vertreter:
Wächtershäuser, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anw., 8000 München

72 Erfinder:
Ono, Yasushi; Sakamoto, Satoshi, Takasago, Hyogo,
JP

54 Pulvergemisch für monolithische, graphithaltige feuerfeste Materialien und Verfahren zu dessen Herstellung

57 Es werden hydrophile, auf Graphit basierende Pulver geschaffen, bei denen hydrophile kleine Teilchen, wie beispielsweise Siliciumcarbid oder Siliciumoxid, mit einem Graphitpulver vermischt werden und die kleinen Teilchen auf jeder Oberfläche des Graphitteilchens angeheftet werden, indem man eine mechanische Schlagbehandlung in einem Hochgeschwindigkeitsgasstrom durchführt. Wenn man die auf Graphit basierenden Pulver mit feuerfesten Verbindungspulvern, wie beispielsweise Magnesia oder Alumina, kombiniert zu einem Pulvergemisch für monolithische, graphithaltige feuerfeste Materialien, kann ein Formkörper mit einer großen Schüttdichte erhalten werden und die Einsatzlebensdauer desselben ist vergleichbar mit der von feuerfesten Formsteinen. Erfindungsgemäß können bei den Herstellungsverfahren und beim Betrieb Arbeits- und Energieeinsparungen erzielt werden.



DE 4226211 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Pulvergemisch für monolithische, graphithaltige feuerfeste Materialien und ein Verfahren zur Herstellung desselben. Derartige Materialien werden genutzt bei der Auskleidung von Gefäßen für die Eisen- und Stahlherstellung und für deren Reparatur.

Geformte, graphithaltige feuerfeste Materialien (Formsteine) werden auf dem Gebiet der Eisen und Stahlherstellung in weitem Umfang verwendet, da sie vorteilhafte Eigenschaften aufweisen. Sie zeichnen sich beispielsweise durch Feuerfestigkeit und Beständigkeit gegenüber thermischem Schock aus, werden kaum von geschmolzenem Eisen, geschmolzenem Stahl und geschmolzener Schlacke benetzt und zeigen eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit. Die herkömmlichen geformten graphithaltigen feuerfesten Werkstoffe, die vorgeformt sind und gebacken oder gebrannt wurden, haben zwar eine ausgezeichnete Leistungsfähigkeit, ihre Herstellung und ihr Einsatz erfordert jedoch viele Verfahrensstufen und es ist ein hoher Energieaufwand erforderlich. Insgesamt sind somit hohe Kosten und lange Betriebszeiten erforderlich. Auf dem Gebiet der feuerfesten Materialien ist andererseits zur Erhaltung der Wettbewerbsfähigkeit die Arbeitseinsparung eine notwendige Bedingung. Daher nimmt die Verwendung von monolithischen feuerfesten Materialien allgemein zu.

Die monolithischen feuerfesten Materialien werden eingesetzt, indem man ein Dispersionsmedium, wie beispielsweise Wasser, zu einem vorgemischten Pulvergemisch gibt, und zwar auf dem Einsatzgebiet. Der Einsatz erfolgt durch Spritzverfahren, Gießen unter Vibration, Stampfen und dergl. Als Dispersionsmedia können organische Lösungsmittel genutzt werden, welche eine gute Benetzbarkeit hinsichtlich der Graphitteilchen zeigen. Im Hinblick auf die Arbeitsplatzumgebungsbedingungen und die Kosten ist jedoch die Nutzung von Wasser als das Dispersionsmedium die beste Methode.

Falls Wasser als das Dispersionsmedium für monolithische, graphithaltige feuerfeste Materialien verwendet wird, ist es jedoch anders als im Falle vieler anderer monolithischer feuerfester Materialien schwierig, einen geformten Körper mit großer Schüttdichte zu erhalten, da die Graphitteilchen keine hydrophilen Eigenschaften aufweisen (das gleiche gilt bezüglich der Dispersioneigenschaft in Bezug auf Wasser). Folglich haben die erhaltenen monolithischen feuerfesten Materialien, welche Graphit enthalten, beträchtlich schlechtere Eigenschaften als feuerfeste Formsteine, beispielsweise hinsichtlich Oxydationsbeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit oder Festigkeit, und man kann keine feuerfesten Materialien mit langen Einsatzlebensdauern erhalten, wodurch die praktische Nutzung dieser Materialien beeinträchtigt ist.

Auf der Oberfläche von Graphitteilchen gibt es nur wenige funktionelle Gruppen mit hydrophilen Eigenschaften, wie beispielsweise $-OH$, $-COOH$ oder dergl. Die Oberfläche hat eine hexagonale Maschenstruktur von Kohlenstoffatomen ohne hydrophile Eigenschaft. Falls Wasser als das Dispersionsmedium genutzt wird, ist der absolute Wert des Zeta-Potentials an der Grenzfläche der Graphitoberfläche mit Wasser klein. Die Graphitteilchen haben daher schlechte hydrophile Eigenschaften. Zur Verbesserung der Probleme, die mit der schlechten hydrophilen Eigenschaft von Graphitteilchen einhergehen, d. h. deren schlechte Dispergierbarkeit in Wasser, sind verschiedene Maßnahmen vorgeschlagen worden. So hat man das Behandlungsverfahren mit starker Säure, das CVD(chemische Dampfabcheidung)-Verfahren, das Sol-Gel-Verfahren, das polymerbeschichtungsverfahren und dergl. untersucht. Bisher hat man jedoch mit keiner dieser Methoden zufriedenstellende Ergebnisse erhalten.

Bei dem Behandlungsverfahren mit starker Säure, wird ein Graphitpulver in konzentrierte Schwefelsäure, konzentrierte Salpetersäure, Fluorwasserstoffsäure oder dergl. eingetaucht und mit diesen Säuren bei Zimmertemperatur bis $100^{\circ}C$ umgesetzt. Auf diese Weise werden die Oberflächen der Graphitteilchen hydrophil gemacht. Die Säurekomponenten dringen jedoch in den Graphitkristall ein, und es bilden sich Einschlußverbindungen, wodurch die Graphitteilchen expandieren und die in den Graphitkristallen zurückbleibenden Säurekomponente lösen sich in dem als Dispersionsmedium zugesetzten Wasser auf. Dabei verändert sich der pH Wert und der Dispersionszustand wird beeinträchtigt oder wird instabil. Folglich kann bei Verwendung des auf Graphit basierenden Pulvers (im folgenden wird ein Graphitpulver, das einer Behandlung zur Verbesserung der Oberfläche unterzogen wurde als "auf Graphit basierendes Pulver" bezeichnet) als Rohmaterialpulver von monolithischen feuerfesten Materialien kein Formkörper erhalten werden, der eine hohe Schüttdichte aufweist.

Bei dem CVD-Verfahren wird eine Gaskomponente, wie beispielsweise SiO oder B_2B_3 , mit der Oberfläche von Graphitteilchen in Kontakt gebracht, beispielsweise bei $1000^{\circ}C$ oder mehr. Auf diese Weise werden dünne Filme aus SiC oder B_4C auf den Oberflächen der Teilchen ausgebildet. Durch diese Reaktion wird die Oberfläche der Graphitteilchen oxidiert und nimmt eine poröse, zerrissene Struktur an, wodurch die Oxidationsbeständigkeit der Graphitteilchen gesenkt wird. Als ein Ersatzverfahren ist ein Halogenid-CVD-Verfahren bekannt. Da jedoch das dabei verwendete Rohmaterialgas teuer ist und eine Abgasbehandlung erforderlich ist, eignet sich das Verfahren nicht zur Behandlung von Rohmaterialpulvern für feuerfeste Materialien, bei denen der Wertzuwachs gering ist.

Bei dem Sol-Gelverfahren wird beispielsweise Siliciumalkoxid, Aluminiumalkoxid oder dergl. in einer alkoholischen wäßrigen Lösung in Gegenwart eines sauren Katalysators hydrolysiert. Die erhaltene Sol-Lösung wird in ein Graphitpulver imprägniert, welches getrocknet wird, bis man ein Gel erhält. Auf diese Weise werden SiO_2 - oder Al_2O_3 -Gelfilme an die Oberflächen der Graphitteilchen geheftet. Da jedoch die Benetzbarkeit der Graphitteilchen hinsichtlich der Sollösung gering ist, bilden sich zwischen den Graphitteilchen und den Gelfilmen Fehlstellen und es verbleiben große Oberflächenbereiche, die nicht von dem Gelfilmen bedeckt sind. Folglich wird keine ausreichende Dispersioneigenschaft des auf Graphit basierenden Pulvers hinsichtlich Wasser erreicht und man kann daher mit einem derartigen Material unter Verwendung von Wasser als Dispersionsmedium keine Formkörper mit einer großen Schüttdichte erhalten.

Bei dem Polymerbeschichtungsverfahren, wie es beispielsweise in der japanischen geprüften Patentpublikation Nr. 33 666/1990 beschrieben ist, wird eine Lösung von Phenolharz, Furanolharz, Siliconharz oder dergl. in

ein Graphitpulver imprägniert unter Ausbildung von Beschichtungen von organischem Harz auf den Oberflächen der Graphitpulverteilchen. Wie im Falle des Sol-Gelverfahrens hat das mit Harz beschichtete, auf Graphit basierende Pulver keine Wasserbenetzbarkeit und wird porös, da das Harz bei seiner Verwendung thermisch zersetzt wird. Folglich kann ein Formkörper aus einem monolithischen, graphithaltigen feuerfesten Material, welcher eine gute Einsatzlebensdauer aufweist, nicht erhalten werden.

Bei einem herkömmlichen Versuch, Graphitpulver mit hydrophilen Eigenschaften zu erhalten, das für monolithische feuerfeste Materialien mit Graphitgehalt verwendet werden kann, ist in der japanischen geprüften Patentpublikation Nr. 46 473/1989 beschrieben. Demgemäß wird die Dispergiereigenschaft hinsichtlich Wasser verbessert, indem man ein pelletisiertes, auf Graphit basierendes Pulver herstellt, bei dem ein thermohärtendes oder ein thermoplastisches Harz mit einem Graphitpulver vermischt ist und die Mischung gepreßt wird oder der gepreßte Körper zerbrochen wird.

Die hydrophilen Eigenschaften von Graphitteilchen, können in gewissem Ausmaß durch jedes der obigen Verfahren verbessert werden. Die meisten der organischen Harze, die auf die Graphitteilchen aufgebracht werden oder von den Graphitteilchen aufgenommen werden, werden jedoch bei ihrer Verwendung thermisch zersetzt und als Gase freigesetzt. Dadurch steigt die Porosität der feuerfesten Materialien an und es kommt zu einer Beeinträchtigung der Oxidationsbeständigkeit und der Korrosionsbeständigkeit, wobei es sich um wichtige Eigenschaften dieser Typen von feuerfesten Materialien handelt.

Ferner findet man bei den obigen Vorschlägen eine Beschreibung, wonach Teilchenoberflächen von Aluminium oder Silicium gleichzeitig mit den Oberflächen der Graphitteilchen durch ein organisches Harz bedeckt werden. In diesem Fall wird die hydrophile Eigenschaft dieser Pulver durch die hydrophile Eigenschaft des organischen Harzes bestimmt, welche nicht notwendigerweise gut ist.

Als eine jüngere Technologie wird in der japanischen geprüften Patentpublikation Nr. 2009/1991 ein Oberflächenverbesserungsverfahren von festen Teilchen vorgeschlagen. Dabei wird als bevorzugtes Verfahren zur Anheftung von Teilchen mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,01 bis 10 µm an Oberflächen von anderen Teilchen mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,1 bis 100 µm ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem eine mechanische Stoßkraft genutzt wird. Als wesentliche Maßnahme wird dabei ein Verfahren zur mechanischen Stoßbehandlung in einem Hochgeschwindigkeitsgasstrom beschrieben. Diese Druck-Schrift enthält jedoch keine Anregung dahingehend, ob mit diesem Verfahren eine Oberflächenverbesserung von natürlichen, flockenartigen Graphitteilchen möglich ist, d. h. bei Graphitpulverteilchen mit einem speziellem Spaltungsverhalten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit die Schaffung einer Pulvermischung für monolithische, graphithaltige feuerfeste Materialien, wobei das Pulvergemisch ein auf Graphit basierendes Pulver enthält, das ausgezeichnete hydrophile Eigenschaften aufweist, nicht mit den Nachteilen der herkömmlichen oberflächenbehandelten Pulver auf Graphitbasis behaftet ist und das bei seiner Verwendung in monolithischen feuerfesten Materialien zu einem Formkörper führt, der hervorragende Korrosionsfestigkeit und Oxidationsbeständigkeit aufweist und eine hohe Schüttdichte hat.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Pulvergemisch für monolithische graphithaltige feuerfeste Materialien gemäß Anspruch 1. Das erfindungsgemäße Pulvergemisch ist hauptsächlich zusammengesetzt aus einem auf Graphit basierenden Pulver und einem Pulver von feuerfesten Verbindungen (im folgenden auch als "feuerfestes Verbindungspulver" bezeichnet), wobei kleine Teilchen mit hydrophilen Eigenschaften und einem mittleren Teilchendurchmesser, der kleiner ist als der der Graphitteilchen fest auf den Oberflächen jedes der Graphitteilchen des Graphitpulvers haften, wobei das auf Graphit basierende Pulver in dem Pulvergemisch mit 2 bis 40 Gew.% ausgedrückt als Menge an Kohlenstoff, enthalten ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter der mittleren Teilchengröße eines Pulvers die Teilchengröße bei dem Halbvolumen des akkumulierten Gesamtteilchenvolumens verstanden, welche gemessen wird durch einen Teilchengrößenverteilungsanalysator mittels Laserbeugung. Außerdem wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter den fest haftenden kleinen Teilchen auf der Oberfläche der Graphitteilchen ein Zustand verstanden, bei dem die kleinen Teilchen fest an die Oberfläche der Graphitteilchen gebunden sind und daran haften, ohne daß irgendein Klebstoff verwendet wird, welcher die Haftung unterstützt, sowie ein Zustand, bei dem die kleinen Teilchen selbst dann kaum von der Oberfläche getrennt werden, wenn sie mit den feuerfesten Verbindungspulvern vermischt werden oder beim Einsatz mit einem Dispersionsmedium vermischt werden. Die Gew.% werden bezogen auf das Gewicht der Pulvermischung unter Ausschluß der Gewichte von Dispersionsmedien und irgendwelcher organischer Additive, die bei der Verwendung zersetzt werden.

Falls die Kohlenstoffmenge in dem Pulvergemisch für das monolithische graphithaltige feuerfeste Material kleiner als 2 Gew.% ist, werden die gewünschten guten Eigenschaften nicht erzielt, insbesondere wird nicht erreicht, daß ein daraus hergestellter Formkörper im Betrieb als feuerfestes Material durch Schlacke oder geschmolzenes Eisen kaum benetzt wird und eine gute thermische Schockbeständigkeit aufweist. Falls die Menge an Kohlenstoff größer als 40 Gew.% ist, wird die Porosität des gebildeten Körpers der monolithischen feuerfesten Materialien groß und die Oxidationsbeständigkeit und die Korrosionsbeständigkeit sind gering.

Die feuerfesten Verbindungspulver, die bei dem erfindungsgemäßen Pulvergemisch für monolithische, graphithaltige feuerfeste Materialien verwendet werden, sind mindestens eines aus der Gruppe Metalloxid, Metallcarbid, Metallnitrid und Metallborid. Bevorzugte Beispiele des Metalloxids sind Magnesiumoxid, Chromoxid, Dolomit, Spinell, Aluminiumoxid, Zirkonia, Zirkon, Kieselstein, Pyrophyllit, Schamotte und aluminiumhaltige Schuppen. Als das metallische Carbid ist Siliciumcarbid, als das metallische Nitrid Siliciumnitrid und als das metallische Borid Zirkoniumborid und Titanborid bevorzugt. Ein Stoff, der unter den jeweiligen Verwendungsbedingungen eine gute Feuerbeständigkeit und gute Korrosionsfestigkeit aufweist, wird ausgewählt und vorzugsweise als feuerfestes Verbindungspulver der erfindungsgemäßen Pulvermischung genutzt. Ferner werden als die feuerfesten Verbindungspulver normalerweise solche mit grobem und dichten Teilchen (Aggregaten) genutzt, um die Korrosionsbeständigkeit durch Steigerung der Schüttdichte des gebildeten Körpers aus monoli-

thischem feuerfestem Material zu erzielen.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Pulvermischung für graphithaltige monolithische feuerfeste Materialien ist das auf Graphit basierende Pulver in dem Pulvergemisch mit 4 bis 25 Gew.%, ausgedrückt als Kohlenstoffmenge, enthalten. Indem man den Graphitgehalt in der Mischung in einem Bereich von 4 bis 22 Gew.% spezifiziert, erhält man ein monolithisches feuerfestes Material mit gut ausgewogenen Eigenschaften hinsichtlich thermischer Schockbeständigkeit, Oxidationsbeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit und hervorragender Einsatzlebensdauer.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Pulvergemisches für graphithaltige monolithische feuerfeste Materialien ist die mittlere Teilchengröße der kleinen Teilchen mit hydrophiler Eigenschaft nicht größer als 40% der mittleren Teilchengröße der Graphitteilchen. Durch Spezifizierung der mittleren Teilchengröße der kleinen Teilchen auf einen Wert von nicht größer als 40% der mittleren Teilchengröße der Graphitteilchen, noch weiter bevorzugt nicht größer als 20%, wird die Oberflächenenergie der kleinen Teilchen gesteigert. Als Folge davon nimmt die Adhäsionskraft der kleinen Teilchen an die Oberflächen der Graphitteilchen zu und die Oberflächen der Graphitteilchen können vollständig von einer vergleichsweise geringen Menge der kleinen Teilchen bedeckt werden.

Als spezielle Beispiele der kleinen Teilchen mit hydrophiler Eigenschaft seien erwähnt solche Metalloxide wie Siliciumoxid, Mullit, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Spinell, Chromoxid, Zirkoniumoxid, Titanoxid, Boroxid, Zirkonium, aluminiumhaltige Zemente und Tone; solche Metalle wie Borcarbid und Siliciumcarbid; solche Metallnitride wie Siliciumnitrid und Bornitrid, solche Metallboride wie Zirkoniumborid und Titanborid; sowie solche Metalle wie Aluminium, Silicium, Titan und deren Legierungen. Diese werden gemäß den vorgesehenen Verwendungen der monolithischen feuerfesten Materialien ausgewählt.

Der Grund dafür, daß die Oberflächen der Teilchen dieser Verbindungen hydrophile Eigenschaften aufweisen ist der, daß die Oberflächen der Teilchen in einem oxidierten Zustand vorliegen und selbst im Falle von nicht oxidischen Teilchen mit Polaritäten versehen sind, wodurch sie mit Wasser benetzbar werden.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Pulvermischung für monolithische graphithaltige feuerfeste Materialien handelt es sich bei den kleinen Teilchen mit hydrophilen Eigenschaften um mindestens einen Typ, ausgewählt aus der Gruppe von Aluminiumoxid (Alumina), Siliciumoxid (Silica), Siliciumcarbid, Silicium und Aluminium, Aluminiumoxid, Siliciumoxid (Silica) und Siliciumcarbid sind leicht erhältlich und haben feuerfeste Eigenschaften. Kleine Teilchen von Silicium, Aluminium und Siliciumcarbid zeigen vorteilhafte Funktionen, da sie den Graphitteilchen nicht nur hydrophile Eigenschaft verleihen, sondern auch die Oxidation von Graphitteilchen bei der Verwendung verhindern.

Zweckentsprechende Kombinationen der kleinen Teilchen sollten je nach den Erfordernissen des Falles ausgewählt werden. Falls beispielsweise monolithische feuerfeste Materialien als Spritz-, Gieß oder Stopfmateriale genutzt werden sollen, sind die absoluten Werte des Zeta-Potentials der Materialien in Bezug auf Wasser (einschließlich die Bedingungen von pH und dergl. zu groß und man erhält gute Dispersionseigenschaften. Auf diese Weise kann die Menge des zugesetzten Wassers weiter verringert werden. Die kleinen Teilchen können darüberhinaus beim Einsatz der feuerfesten Materialien zu den Eigenschaften der Graphitteilchen beitragen, beispielsweise hinsichtlich thermischer Beständigkeit, thermischer Schockbeständigkeit, thermischer Leitfähigkeit, elektrischer Leitfähigkeit und Oxidationsbeständigkeit.

Als ein Material der kleinen Teilchen mit hydrophiler Eigenschaft ist Siliciumcarbid am meisten bevorzugt, da es den Graphitteilchen über die hydrophile Eigenschaft hinaus weitere vorteilhafte Eigenschaften verleiht.

Da feine Pulver von Aluminiumoxid (Alumina) und Siliciumoxid (Silica) mit hydrophilen Eigenschaften leicht erhältlich sind und feuerfeste Eigenschaften haben, werden sie bevorzugt für die erfindungsgemäße Pulvermischung für monolithische graphithaltige feuerfeste Materialien genutzt.

Silicium-, Aluminium- und Siliciumcarbidpulver werden als kleine Teilchen zur Vermittlung der hydrophilen Eigenschaft genutzt und können die Oxidation von Graphitteilchen verhindern. Silicium- und Siliciumcarbidpulver, die beide hydrophile Eigenschaft schaffen, werden beim Einsatz oxidiert und können daher die Gaspermeabilität des gebildeten monolithischen feuerfesten Materials erniedrigen. Siliciumoxid- und Silicatpulver, die beide hydrophile Eigenschaft verleihen, bilden Glasfasern bei erhöhten Einsatztemperaturen, welche die Oberflächen der gebildeten monolithischen feuerfesten Materialien bedecken können.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Pulvergemisches für graphithaltige, monolithische, feuerfeste Materialien weist als feuerfeste Verbindungspulver Magnesiumoxid (Magnesia) oder Aluminiumoxid (Alumina) auf.

Diese feuerfesten Verbindungspulver werden im weiten Umfang bei dem Eisen- und Stahlherstellungsverfahren genutzt, und zwar als feuerfeste Verbindungspulver zur Herstellung der herkömmlichen feuerfesten Formsteine, welche Graphit enthalten. Magnesia und Aluminiumoxid haben ausgezeichnete Feuerfesteigenschaft und Korrosionsfestigkeit gegenüber geschmolzenem Stahl, geschmolzenem Eisen und geschmolzener Schlacke. Magnesia- und Aluminiumoxidpulver, insbesondere die elektrisch erschmolzenen Pulver dieser Materialien, werden vorzugsweise als feuerfeste Verbindungspulver der erfindungsgemäßen Pulvergemische für monolithische graphithaltige feuerfeste Materialien genutzt, da die gebildeten feuerfesten Materialien ausgezeichnete Einsatzlebensdauer bei ihrem Einsatz bei der Eisen- und Stahlherstellung aufweisen.

Als Graphitpulver kann natürlicher Flockengraphit, natürlicher erdiger Graphit und künstlicher Graphit, wie beispielsweise Elektrodengraphit, hitzebehandelte Pechkokse und Ruß bei erhöhter Temperatur, sowie ein Gemisch dieser Materialien für das erfindungsgemäße Pulvergemisch zur Herstellung monolithischer graphithaltiger feuerfester Materialien genutzt werden. Unter diesen ist insbesondere natürlicher Flockengraphit das am meisten bevorzugte Graphitpulvermaterial, da es bei seinem Einsatz eine ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit zeigt.

Das Graphitpulver mit einer mittleren Teilchengröße von 0,1 µm bis mehr als 1 mm kann genutzt werden. Die

mittlere Teilchengröße liegt jedoch vorzugsweise in einem Bereich von 1 µm bis 1 mm.

Falls die mittlere Teilchengröße des Graphitpulvers nicht kleiner als 1 µm ist, zeigen sich die vorteilhaften Eigenschaften wie beispielsweise Korrosionsbeständigkeit und Oxidationsbeständigkeit, die dem Graphit eigen sind. Falls die mittlere Teilchengröße nicht größer als 1 mm ist, wird die Anhaftung der kleinen Teilchen mit hydrophiler Eigenschaft an die Teilchenoberfläche des Graphitpulvers durch mechanische Schlagbehandlung erleichtert, wodurch die Herstellung stabiler Beschichtungen der Graphitteilchen durch die kleinen Teilchen mit hydrophiler Eigenschaft erleichtert wird.

Bei dem Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Pulvergemisches für monolithische, graphithaltige feuerfeste Materialien wird eine Mischung von 70 bis 97 Gew.% Graphitpulver und 3 bis 30 Gew.% von Pulvern, die aus kleinen Teilchen von mindestens einem Material zusammengesetzt sind, das ausgewählt ist aus der Gruppe Metalloxid, Metallcarbid, Metallnitrid, Metallborid und Metallen mit hydrophilen Eigenschaften, und dessen mittlere Teilchengröße nicht größer als 40% der Größe der Graphitteilchen des Graphitpulvers ist. Dieses Gemisch wird durch mechanische Schlagbehandlung in einem Hochgeschwindigkeitsgasstrom bearbeitet, wobei ein auf Graphit basierendes Pulver gebildet wird, bei dem kleine Teilchen mit hydrophilen Eigenschaften auf jeder Teilchenoberfläche des Graphitpulvers haften. Das auf Graphit basierende Pulver wird mit feuerfesten Verbindungspulvern vermischt, wobei ein Mischungsverhältnis des auf Graphit basierenden Pulvers 2 bis 40 Gew.% beträgt, ausgedrückt als die Kohlenstoffmenge desselben.

Das bevorzugte Mischungsverhältnis der hydrophilen kleinen Teilchen, die an die jeweiligen Teilchenoberflächen des Graphitpulvers angeheftet sind hängt zwar von dem Verhältnis der mittleren Teilchengröße der kleinen Teilchen, bezogen auf die mittlere Teilchengröße des Graphitpulvers ab, vorzugsweise sollte jedoch eine erforderliche und ausreichende Menge vorhanden sein, damit die Teilchenoberfläche des Graphitpulvers möglichst vollständig bedeckt wird. Beispielsweise ist es zur Schaffung der hydrophilen Eigenschaft, mit der die Dispergierfähigkeit der Graphitpulverteilchen in Wasser gewährleistet wird erreicht, wenn man bei ultrafeinen Pulvern mit der mittleren Teilchengröße im Mikrobereich oder weniger als kleinen Teilchen arbeitet und diese mit den Graphitpulverteilchen vermischt. In einem solchen Fall kann eine effektive hydrophile Eigenschaft gewährleistet werden durch Verwendung einer geringen Menge des Pulvers der kleinen Teilchen von 3 Gew.% oder mehr.

Da jedoch die kleinen Teilchen keine Komponente der monolithischen feuerfesten Materialien mit der Korrosionsbeständigkeit sind, welche bei vielen Verwendungen die Haupteigenschaft darstellt, sollte das Mischungsverhältnis der auf Graphit basierenden Pulver normalerweise nicht größer als 30 Gew.% sein und vorzugsweise nicht größer als 20 Gew.%.

Falls die mittlere Teilchengröße der kleinen Teilchen größer ist als die mittlere Teilchengröße der Graphitpulver oder äquivalent dazu, dann ist die Zahl der hydrophilen kleinen Teilchen, die an jedem Teilchen des Graphitpulvers haftet, klein und die Bindungsfestigkeit der kleinen Teilchen ist niedriger. Wenn die Pulvermischung als monolithisches feuerfestes Material eingesetzt wird, wird deren Porosität groß und zeigt eine schlechte Leistungsfähigkeit als geformtes feuerfestes Material.

Um die Graphitpulver hydrophil zu machen, wird ein Gemisch der Pulver von kleinen Teilchen mit hydrophilen Eigenschaften, deren mittlere Teilchengröße kleiner ist als die der Graphitpulver, und das Graphitpulver in eine herkömmliche, bekannte, trockene, mechanische Mahlvorrichtung eingefüllt. Die Behandlung kann in wirksamer und einfacher Weise erreicht werden, indem man eine mechanische Schlagbehandlung durchführt, bei der die Teilchen der Pulvermischung mittels mechanischem Schock appliziert werden und beide Teilchentypen in einer Hochgeschwindigkeitsgasströmung miteinander zur Kollision gebracht werden. Dabei kann insbesondere eine mechanische Schlagbehandlungsvorrichtung verwendet werden, wie sie in der japanischen geprüften Publikation Nr. 2009/1991 beschrieben ist. Außerdem kann dann, wenn das Pulvergemisch, bei dem die hydrophilen Teilchen zuvor schwach an die Teilchenoberflächen des Graphitpulvers angeheftet wurden, in die mechanische Schlagbehandlungsvorrichtung eingefüllt wird, das feste Anhaften der kleinen Teilchen an die Teilchenoberflächen des Graphitpulvers in wirksamer Weise durchgeführt werden.

Falls die kleinen Teilchen nicht an den Teilchenoberflächen des Graphitpulvers durch statisch elektrische Kräfte haften, kann man ein Verfahren anwenden, bei dem Wasser (dem eine geringe Menge eines oberflächenaktiven Mittels oder Bindemittels zugesetzt sein kann), eingesprüht wird, um die Teilchenoberflächen des Graphitpulvers zu benetzen und anschließend die Teilchen vermischt werden.

In fast jeder Kombination werden die schlagbeaufschlagten kleinen Teilchen teilweise in die Teilchenoberflächen des Graphitpulvers eingebettet, da die Härte der Graphitteilchen kleiner ist als die der hydrophilen kleinen Teilchen. Das Anhaften der kleinen Teilchen auf den Oberflächen der Graphitteilchen ist fest und auf diese Weise wird die hydrophile Eigenschaft der kleinen Teilchen leicht auf die Graphitteilchen, welche von Haus aus schlechte hydrophile Eigenschaften aufweisen, übertragen.

Im Folgenden werden spezifische Beispiele der Behandlungen angegeben, bei denen eine mechanische Schlagbehandlungsvorrichtung angewendet wird.

Zunächst werden vorbestimmte Portionen eines Graphitpulvers und der hydrophilen kleinen Teilchen in einen Mischer eingefüllt, der mit Rührblättern zum Vermischen ausgerüstet ist. Die kleinen Teilchen werden vorzugsweise an die Oberflächen der Graphitteilchen durch statische elektrische Kräfte oder dergl. angeheftet, wobei ein Gemisch von einformig dispergierten Pulvern erhalten wird. In der nächsten Stufe wird das Gemisch in eine Vorrichtung eingefüllt, in der die mechanische Schlagbehandlung in einem Hochgeschwindigkeitsgasstrom durchgeführt wird und die Teilchen der Mischung wiederholt mit mechanischen Wirkungen beaufschlagt werden, wie beispielsweise einer Schlagkraft, einer Druckkraft, einer Reibungskraft und einer Scherkraft. Dabei kommt es zu einer festen Bindung der Teilchen an die Oberflächen der Graphitteilchen. Gleichzeitig wird die Stärke der Schlagwirkung derart gesteuert, daß die Graphitteilchen nicht zerbrechen.

Durch diese Schlagbehandlung werden bei den Graphitteilchen deren Ecken entfernt, so daß man Teilchen

mit einer sphärischen oder ellipsoidalen Gestalt erhält. Die hydrophilen kleinen Teilchen werden fest an die Oberflächen der Graphitteilchen gebunden, wobei sie teilweise in die Graphitteilchen eingebettet werden und wodurch die Graphitteilchen mit den kleinen Teilchen ziemlich bedeckt werden. Die Gestalt der Graphitteilchen sollte vorzugsweise nicht flockenartig oder nadelartig sein, d. h. keine Gestalt aufweisen bei der das Aspektverhältnis (das Verhältnis von Hauptausdehnung zu kleinerer Ausdehnung) groß ist. Vorzugsweise sollten die Teilchen kubisch oder sphärisch sein, wobei das Aspektverhältnis klein ist. In diesem Fall kommt es kaum zu einem Zerbrechen der Graphitteilchen und das Anheften der kleinen Teilchen erfolgt leicht.

Folglich besteht ein bevorzugtes Verfahren darin, das Aspektverhältnis der Graphitteilchen zu reduzieren, indem man zunächst die mechanische Schlagbehandlung der Graphitteilchen durchführt oder indem man ein Graphitpulver mit Teilchen auswählt, bei denen das Aspektverhältnis gering ist. Bei der Durchführung der mechanischen Schlagbehandlung in einem Hochgeschwindigkeitsgasstrom wird gleichzeitig eine Aktion gefördert, bei der das Aspektverhältnis der Teilchen reduziert wird. Ferner werden selbst dann, wenn Risse oder Unebenheiten auf der Oberfläche der Graphitteilchen vorhanden sind, die kleinen Teilchen eng an Oberflächen angeheftet, und zwar durch Einbetten in die gerissenen oder unebenen Bereich, wodurch die Dichte der Teilchen ansteigt und ein geformter Körper der monolithischen feuerfesten Materialien mit großer Schüttdichte erhalten werden.

Das auf die oben beschriebene Weise behandelte, auf Graphit basierende Pulver hat eine gute Packungseffizienz und die Porosität des gebildeten monolithischen feuerfesten Materials kann reduziert werden, selbst wenn man die Pulver unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels als das Dispersionsmedium verarbeitet. Auf diese Weise wird ein geformter Körper aus monolithischen feuerfesten Materialien mit großer Schüttdichte gebildet.

Bei den auf Graphit basierenden Pulvern, bei denen auf den Oberflächen der Graphitteilchen kleine hydrophile Teilchen angeheftet sind, ist der Absolutwert des Zetapotentials der Teilchengrenzfläche groß und die Dispersionseigenschaft hinsichtlich Wasser ist gut und das Pulver ist in der Lage, eine gießbare Charge zu bilden, welche eine gute Fließfähigkeit aufweist oder eine Charge mit guter Packungseffizienz, indem man die Pulver mit feuerfesten Verbindungspulvern und mit einer verringerten Menge Wasser mischt. Wenn die Charge eingesetzt wird erhält man einen geformten Körper aus monolithischem feuerfesten Material mit großer Schüttdichte ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit und hervorragender Korrosionsfestigkeit.

Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Pulvergemisches für graphithaltige monolithische feuerfeste Materialien, bei denen das auf Graphit basierende Pulver mit guter Dispersionseigenschaft hinsichtlich Wasser vorliegt, ist die Schüttdichte des gebildeten Körpers größer als bei Verwendung des herkömmlichen Pulvergemisches für graphithaltige monolithische feuerfeste Materialien und ist etwa gleich groß wie die von geformten feuerfesten Materialien mit einem Gehalt an Graphit. Darüberhinaus ist selbst dann, wenn die Schüttdichte etwas kleiner ist als die von geformten feuerfesten Materialien mit Graphitgehalt (Formsteinen) ein Vorteil dadurch vorhanden, daß der geformte Körper von monolithischen feuerfesten Materialien im Vergleich zu den Formsteinen keine Verbindungsstellen (Fugen) aufweist, die leicht korrodiert werden. Insgesamt ist somit im Hinblick auf Eigenschaften wie Oxidationsbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit der Formkörper von monolithischen feuerfesten Materialien mit Graphitgehalt, bei denen das Pulvergemisch verwendet wird, vergleichbar dem geformten feuerfesten Material (Formstein) mit Graphitgehalt.

Darüberhinaus können dann, wenn 2 oder mehr Arten der kleinen Teilchen gleichzeitig oder überlappend an die Teilchenoberfläche des Graphitpulvers angeheftet sind, durch die jeweiligen kleinen Teilchen verschiedene Funktionen über die hydrophile Eigenschaft hinaus erreicht werden. Wenn verschiedene kleine Teilchen an die Teilchenoberfläche des Graphitpulvers in überlappende Weise angeheftet sind, ist es lediglich erforderlich, daß die zuletzt angehefteten kleinen Teilchen hydrophile Eigenschaften aufweisen, um die hydrophilen, auf Graphit basierenden Pulver erhalten zu können.

Das Pulvergemisch für die erfindungsgemäßen monolithischen, graphithaltigen feuerfesten Materialien kann mit 0,1 bis 5 Gew.% Bindemitteln versehen sein, wie beispielsweise Phosphat, Silicat, Borat, Lactat, Ton, aluminiumhaltiger Zement, Silicasol und dergl., sowie mit 0,01 bis 1 Gew.% eines Dispersionsmittels, wie beispielsweise Phosphat, Silicat, Sulfonat und oberflächenaktiven Mitteln.

Beim Mischen des Pulvergemisches des auf Graphit basierenden Pulvers, bestehend aus den Graphitteilchen mit an ihren Oberflächen angehefteten hydrophilen kleinen Teilchen, den feuerfesten Verbindungspulvern und den Bindemitteln mit Dispersionsmitteln und Wasser kann die erforderliche Menge an Wasser für die Operation reduziert werden. Das heißt, die Schüttdichte des gebildeten Körpers, der mit dem Pulvergemisch für graphithaltige monolithische feuerfeste Materialien als Gießmaterial, Stampfmateriale, Stopfmateriale, Spritzmateriale oder dergl. erhalten wird, ist groß. Wenn ein Formkörper von monolithischen graphithaltigen feuerfesten Materialien, der unter Einsatz des erfindungsgemäßen Pulvergemisches an der Einsatzstelle genutzt wird, beispielsweise als ein Auskleidungsmaterial für ein Gefäß von geschmolzenem Eisen oder geschmolzenem Stahl, kann die erforderliche Arbeitsleistung für den Einsatz bemerkenswert reduziert werden. Verglichen mit dem Formkörper von herkömmlichen monolithischen, graphithaltigen feuerfesten Materialien zeigt der Formkörper aus dem erfindungsgemäßen Pulvergemisch eine hervorragende Oxidationsbeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit und es gibt keine Verbindungsstellen (Fugen) wie in geformten feuerfesten Materialien (Formsteinen), bei denen die Korrosionsfestigkeit gering ist.

Das Kosten/Leistungsverhältnis ist bei den erfindungsgemäßen monolithischen graphithaltigen feuerfesten Materialien somit überlegen im Vergleich zu dem geformten, graphithaltigen feuerfesten Materialien (Formsteinen).

Im Folgenden wird die Erfindung durch Zeichnungen erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine Schnittansicht eines Beispiels einer Vorrichtung, mit der eine mechanische Schlagbehandlung durchgeführt wird, um die hydrophilen, auf Graphit basierenden Pulver herzustellen, die bei dem erfindungsge-

mäßen Pulvergemisch für monolithische, graphithaltige feuerfeste Materialien genutzt werden:
Fig. 2 ist eine seitliche Schnittansicht von Fig. 1.

Beispiele

An Hand der folgenden Beispiele werden spezielle Erläuterungen des Pulvergemisches für die erfindungsge-
mäßen monolithischen, graphithaltigen feuerfesten Materialien gegeben. Die Erfindung wird jedoch durch diese
Beispiele nicht beschränkt. In den folgenden Beispielen wird als Vorrichtung zur Durchführung der mechanischen
Schlagbehandlung bei einer Mischung von Graphitpulvern und Pulvern hydrophiler kleiner Teilchen in
einem Hochgeschwindigkeitsgasstrom eine mechanische Schlagbehandlungsvorrichtung verwendet, die herge-
stellt wurde von Nara Kikai Seisakinsho (Typ NHS-3). Die wesentlichen Teile dieser Vorrichtung sind in den
Schnittdiagrammen der Fig. 1 und 2 gezeigt. Dabei zeigt Fig. 1 eine vordere Schnittansicht und Fig. 2 eine
seitliche Schnittansicht.

In den Fig. 1 und 2 ist mit dem Bezugszeichen 1 ein Gehäuse bezeichnet, mit 2 eine vordere Wand, mit 3 eine
Rückwand, mit 4 eine rotierende Scheibe, mit 5 eine Schaufel, mit 6 eine Welle, mit 7 eine Schlagkammer, mit 8
eine Schlagwand, mit 9 ein Auslaßventil, mit 10 eine Kreislaufleitung, mit 11 ein Rohmaterialeinlaßventil, mit 12
ein Einfülltrichter.

In dieser Vorrichtung wird ein Gemisch von Graphitpulver und kleinteiligen Pulvern aus dem Einfülltrichter
12 in die Schlagkammer 7 mit einem ringartigen Raum eingeführt, und zwar durch Öffnen des Rohmaterialein-
laßventils 11. In der Schlagkammer 7 ist die rotierende Scheibe 4 an einer Drehwelle 6 fixiert, die von einem nicht
gezeigten Motor angetrieben wird. An der rotierenden Scheibe 4 sind die Schaufeln 5 fixiert und werden mit
hoher Geschwindigkeit gedreht.

Die Rotationsenergie der Schaufeln 5 wird in der Schlagkammer 7 umgewandelt in eine Energie eines
Hochgeschwindigkeitsgasstroms. Der Gasstrom trägt die Pulver mit sich mit und wird wiederholt durch die
Kreislaufleitung 10, die mit der Schlagkammer 7 verbunden ist, in Pfeilrichtung im Kreislauf geführt.

Die Graphitteilchen und die hydrophilen kleinen Teilchen der Mischung kollidieren miteinander in der
Gasströmung und werden durch die Schaufeln, die sich mit hoher Geschwindigkeit drehen, mit mechanischen
Kräften beaufschlagt, wodurch auf sie wiederholt mechanische Wirkungen einwirken, wie beispielsweise Schlag-
kräfte, Druckkräfte, Reibungskräfte, Scherkräfte und dergl.

Im Ergebnis kommt es bei dem Graphitpulver zu einer allmählichen Entfernung der Ecken und Kanten der
Graphitteilchen.

Die Teilchen nehmen eine etwa sphärische oder elliptische Gestalt an. Gleichzeitig werden die hydrophilen
kleinen Teilchen an die Oberflächen der Graphitteilchen angeheftet, wobei deren Oberflächen bedeckt werden
und wobei den Graphitteilchen hydrophile Eigenschaften verliehen werden.

Zu diesem Zeitpunkt wird die Drehgeschwindigkeit der Schaufeln 5 auf eine Geschwindigkeit eingeregelt, bei
der die Graphitpulverteilchen nicht vollständig zerbrechen. Nach dem die mechanische Schlagbehandlung für
eine bestimmte Zeit durchgeführt wurde, werden die erhaltenen, auf Graphit basierenden Pulver, die aus den
Graphitteilchen bestehen, bei denen die Oberflächen mit den hydrophilen kleinen Teilchen bedeckt sind, durch
Öffnung des Auslaßventils 9 entnommen.

Testbeispiele

Als Graphitpulver wird ein natürliches Flockengraphitpulver mit einem Kohlenstoffgehalt von 98 Gew.%,
einer Teilchengröße von nicht größer als 150 µm und einer mittleren Teilchengröße von etwa 51 µm verwendet,
sowie ein künstliches Graphitpulver mit einem Kohlenstoffgehalt von 99 Gew.% einer Teilchengröße von nicht
größer als 150 µm und einer mittleren Teilchengröße von etwa 32 µm. Als hydrophile kleine Teilchen wird eines
oder eine Kombination der jeweiligen Pulver Aluminiumoxid (Alumina) (mittlere Teilchengröße: etwa 0,6 µm),
Silica (mittlere Teilchengröße: 0,2 µm), Siliciumcarbid (mittlere Teilchengröße: etwa 5,4 µm) und Aluminium
(mittlere Teilchengröße: etwa 12 µm) verwendet, welche alle eine gute hydrophile Eigenschaft mit Absolutwerten
des Zetapotential aufweisen, die beträchtlich größer sind als das der Graphitpulver. Hydrophile, auf Graphit
basierende Pulver werden erhalten, indem man die Behandlung zur Schaffung von Hydrophilie mit den Graphit-
pulvern durchführt, und zwar mit den in den Tabellen 1, 2 und 3 angegebenen Kombinationen und Bedingungen.
Die jeweiligen Kombinationen der Mischungen werden in die mechanische Schlagbehandlungsvorrichtung in
einem Hochgeschwindigkeitsgasstrom eingefüllt und die Schlagbehandlung wird durchgeführt. Die Temperatur
der Mischungen während dieser Schlagbehandlung ist höchstens etwa 150° C. Die Mischung der Graphitteilchen
und der kleinen Teilchen erleidet daher keinerlei chemische Veränderung. Die Peripheriegeschwindigkeit der
rotierenden Scheibe 4 in der mechanischen Schlagbehandlungsvorrichtung kann in einem Bereich von 10 bis
150 m/s eingestellt werden. Im Falle der untersuchten Graphitpulverteilchen wird festgestellt, daß die Schlagbe-
handlung zweckmäßig durchgeführt wird mit einer Peripheriegeschwindigkeit von nicht größer als 100 m/s, so
daß das Zerbrechen der Graphitteilchen nicht so häufig auftritt. Die kleinen Teilchen können jedoch in einem
gewissen Maß zerbrechen.

Bei dieser Schlagbehandlung wird das Anheften der hydrophilen kleinen Teilchen an die Graphitteilchen
verbessert, wenn man eine ziemlich starke Schlagkraft appliziert, das heißt unter Bedingungen, bei denen die
Graphitteilchen etwas zerbrechen. In den folgenden Tests wird die Umdrehungszahl der Drehwelle 6 so
eingestellt, daß die Peripheriegeschwindigkeit 60 m/s beträgt, so daß die Graphitteilchen nicht signifikant
zerbrechen und das Anheften der kleinen Teilchen in wirksamer Weise durchgeführt wird. Etwa 1 kg pro Charge
der Mischung wird für die Schlagbehandlung eingefüllt.

Um die mittlere Teilchengröße der Pulver zu ermitteln, wird ein Teilchengrößenverteilungsanalysator mittels

Laserbeugung (hergestellt von Microtrac Co. Model 7997) verwendet. Die Teilchengrößen bei einer Hälfte eines angesammelten Volumens der Teilchen wird bestimmt. Die Dauer der Schlagbehandlung kann in einem Bereich von 1 bis 20 Minuten variieren. Im allgemeinen wird sie jedoch auf 3 Minuten eingestellt, um in einer kurzen Zeit einen ausreichenden Behandlungseffekt zu erzielen.

In den Tabellen 1, 2 und 3 sind die Ergebnisse des gemessenen Zeta-Potentials von Graphit und behandelten hydrophilen, auf Graphit basierenden Pulvern zusammengestellt, und zwar für verschiedene Kombinationen von kleinen hydrophilen Teilchen. In diesen Tabellen sind die Test Nr. 18, 19, 20 und 23 Vergleichsbeispiele.

Pulvergemische für monolithische graphithaltige feuerfeste Materialien werden hergestellt, indem man die hydrophilen, auf Graphit basierenden Pulver, die auf die oben beschriebene Weise erhalten wurden, mit einem elektrisch erschmolzenen Magnesiapulver und einem elektrisch erschmolzenen Aluminiumoxidpulver als feuerfeste Verbindungspulver kombiniert. Diese Pulvergemische werden mittels der folgenden Verfahren bewertet und die Ergebnisse sind in den Tabellen 4, 5 und 6 zusammengefaßt.

a. Zeta-Potential

1 Gew.-Teil von dem schlagbehandelten, auf Graphit basierenden Pulver oder einem anderen, auf Graphit basierenden Pulver wird mit 10 Gew.-Teilen einer wäßrigen Lösung von 0,01 Mol KCl vermischt, um einen Schlicker herzustellen. Nach dem Entlüften des Schlickers unter verringertem Druck während 30 Minuten wird der Schlicker mit einer wäßrigen Lösung von 0,01 N KOH versetzt, um auf diese Weise den pH auf 11 einzustellen. Das Zeta-Potential wird bei 25°C mittels der kolloidalen Vibrationspotential-Methode gemessen.

Je größer der Absolutwert des Zeta-Potentials ist, um so besser ist die Dispersioneigenschaft in Bezug auf Wasser.

b. Fluß der Charge

Auf Magnesia basierende Charge (Nr. 1 bis 20)

6 bis 22 Gew.-Teile der auf Graphit basierenden Pulver, auf deren Oberflächen hydrophile Teilchen durch die Schlagbehandlung angeheftet wurden, und Graphitpulver oder andere auf Graphit basierende Pulver als Vergleichsbeispiele, 86 Gew.-Teile elektrisch erschmolzenes Magnesiapulver mit maximaler Teilchengröße von 20 mm und minimaler Teilchengröße von 40 µm, 4 Gew.-Teile Aluminiumoxid-Feinpulver (mittlere Teilchengröße: etwa 0,6 µm), 4 Gew. Teile Silica-Feinpulver (mittlere Teilchengröße: etwa 0,2 µm), 3 Gew. Teile metallisches Siliciumpulver (mittlere Teilchengröße: nicht größer als 149 µm), 1,5 Gew. Teile Milchsäure als Bindemittel, 0,1 Gew.-Teile β-Naphthalinsulfonsäuresalz als Dispergiermittel und 8 bis 12 Gew.-Teile destilliertes Wasser werden in einen Planetenmischer eingefüllt und 1 Minute vermischt. Man erhält eine Charge mit Thixotropie.

Auf Aluminiumoxid (Alumina) basierende Charge (Nr. 21 bis 23)

Auf ähnliche Weise werden 6 Gew. Teile auf Graphit basierende Pulver, 72 Gew. Teile elektrisch erschmolzenes Aluminiumoxidpulver mit der maximalen Teilchengröße von 5 mm und der minimalen Teilchengröße von 40 µm als feuerfestes Verbindungspulver, 7 Gew. Teile Aluminiumoxid-Feinpulver (mittlere Teilchengröße etwa 2,3 µm), 4 Gew. Teile Siliciumoxid-Feinpulver (mittlere Teilchengröße: etwa 0,2 µm), 3 Gew. Teile Siliciumcarbidpulver mit Teilchengrößen von nicht größer als 74 µm, 3 Gew. Teile Siliciumpulver mit Teilchengrößen nicht größer als 149 µm, 5 Gew. Teile Aluminium-haltiger Zement als ein Bindemittel, 0,1 Gew. Teile Natriumtripolyphosphat als ein Dispergiermittel und 6,3 bis 8,3 Gew. Teile destilliertes Wasser in einen Planetenmischer eingefüllt und eine Minute gemischt. Man erhält eine Charge mit Thixotropie.

Jede Charge wird in eine Form mit einem inneren Durchmesser von 100 mm und einer Höhe von 50 mm eingefüllt. Nach dem Abziehen der Form wird die Charge in der vertikalen Richtung 10 Sek. mit einer Vibration mit einer Intensität von 30 beaufschlagt. Dabei wird die Charge weich und deformiert sich. Als Fließindex wird eine maximale Ausbreitdimension der Charge gemessen. Bei solchen Chargen, welche einen für das Gießen unzureichenden Fluß haben, wird jedoch eine große Menge destilliertes Wasser zugesetzt. Dieser Unterschied sollte beim Vergleich der Fließeigenschaften berücksichtigt werden.

c. Schüttdichte

Die Chargen sind die gleichen wie die, die bei der Messung der Fließeigenschaft verwendet wurden. Sie werden durch Gießen in eine Form mit inneren Dimensionen von 50 mm x 50 mm x 50 mm mit einem Vibrationsgießverfahren eingefüllt. Nach dem Härten während eines Tages bei Zimmertemperatur wird das Teststück aus den Formen entfernt und 24 Stunden bei 110 °C getrocknet. Anschließend wird das Gewicht des jeweiligen Teststücks gemessen und die Schüttdichte berechnet.

Tabelle I

	Test-Nr.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Auf Graphit basierendes Pulver								
Natürliches Flockgraphitpulver (51 µm)* (Gew.-Teile)	100	100	100	100	100	100	100	100
Künstliches Graphitpulver (32 µm)* (Gew.-Teile)	-	-	-	-	-	-	-	-
Kleine Teilchen								
Alumina (0,6 µm)* (Gew.-Teile)	5	10	-	-	-	-	-	-
Silica (0,2 µm)* (Gew.-Teile)	-	-	5	10	-	-	-	-
Siliciumcarbid (5,4 µm)* (Gew.-Teile)	-	-	-	-	5	10	20	30
Aluminium (12 µm)* (Gew.-Teile)	-	-	-	-	-	-	-	-
Kohlenstoffgehalt (Gewichts-%)	93	89	93	89	93	89	82	75
ζ-potential (mV)	-4,6	-3,9	-3,7	-4,8	-4,2	-6,9	-7,4	-8,8

*) Mittlere Teilchengröße gemäß Teilchengrößenanalysator mittels Laserbeugung.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Tabelle 2

	Test-Nr.	9	10	11	12	13	14	15	16
Auf Graphit basierendes Pulver									
Natürliches Flockengraphitpulver (51 µm)* (Gew.-Teile)	-	100	100	100	100	100	100	100	100
Künstliches Graphitpulver (32 µm)* (Gew.-Teile)	100	-	-	-	-	-	-	-	-
Kleine Teilchen									
Alumina (0,6 µm)* (Gew.-Teile)	-	5	5	5	5	-	-	-	-
Silica (0,2 µm)* (Gew.-Teile)	-	5	5	-	-	-	-	-	-
Siliciumcarbid (5,4 µm)* (Gew.-Teile)	5	-	-	5	5	10	10	10	10
Aluminium (12 µm)* (Gew.-Teile)	-	-	-	-	5	-	-	-	-
Kohlenstoffgehalt (Gewichts-%)	94	89	89	89	85	89	89	89	89
ζ-potential (mV)	-7,2	-4,0	-4,2	-4,6	-6,9	-6,9	-6,9	-6,9	-6,9

*) Mittlere Teilchengröße gemäß Teilchengrößenanalysator mittels Laserbeugung

Tabelle 3

	Test-Nr.						
	17	18	19	20	21	22	23
Auf Graphit basierendes Pulver							
Natürliches Flockengraphitpulver (51 µm)* (Gew.-Teile)	100	100	100	-	100	100	100
Künstliches Graphitpulver (32 µm)* (Gew.-Teile)	-	-	-	100	-	-	-
Kleine Teilchen							
Alumina (0,6 µm)* (Gew.-Teile)	-	-	Phenol harz- beschichtet	SiC beschichtet durch CVD in SiO	-	-	Phenol harz- beschichtet
Silica (0,2 µm)* (Gew.-Teile)	-	-	-	-	-	-	-
Siliciumcarbid (5,4 µm)* (Gew.-Teile)	10	-	-	-	10	20	-
Aluminium (12 µm)* (Gew.-Teile)	-	-	-	-	-	-	-
Kohlenstoffgehalt (Gewichts-%)	89	98	90	65	89	82	90
ζ-potential (mV)	-6,9	-0,8	-3,9	-12,7	-6,9	-7,4	-3,9

*) Mittlere Teilchengröße gemäß Teilchengrößenanalysator mittels Laserbeugung.

Tabelle 4

	Test-Nr.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Monolith, feuerfeste Materialien, enthaltend Graphit								
auf Graphit basierendes Pulver (Gew.-Teile)	6	6	6	6	6	6	6	6
Graphit-Pulver (Gew.-Teile)	-	-	-	-	-	-	-	-
Elektrisch geschmolzene Magnesia (40 µm bis 20 mm) (Gew.-Teile)	86	86	86	86	86	86	86	86
Alumina (0,6 µm*) (Gew.-Teile)	4	4	4	4	4	4	4	4
Silica (0,2 µm*) (Gew.-Teile)	4	4	4	4	4	4	4	4
Silicium (149 µm ≥) (Gew.-Teile)	3	3	3	3	3	3	3	3
Milchsäure (Gew.-Teile)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
β-Naphthalinsulfonsäure (Gew.-Teile)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Destilliertes Wasser (Gew.-Teile)	8	8	8	8	8	8	8	8
Fließindex (mm)	194	188	182	196	192	216	217	221
Schüttdichte	2,53	2,51	2,52	2,53	2,49	2,54	2,55	2,56
Oxidationsbeständigkeit (mm)	3,2	2,2	3,5	2,8	2,8	1,7	1,4	1,5
Korrosionsbeständigkeit (mm/h)	4,4	4,2	4,5	4,3	3,3	3,1	2,8	2,7

*) Mittlere Teilchengröße gemäß Teilchengrößenanalysator mittels Laserbeugung.

Tabelle 5

	Test-Nr.							
	9	10	11	12	13	14	15	16
Monolith. feuerfeste Materialien, enthaltend Graphit								
auf Graphit basierendes Pulver (Gew.-Teile)								
Graphitpulver (Gew.-Teile)	6	6	6	6	3	5,5	9	12
Elektrisch geschmolzene Magnesia (40 µm bis 20 mm) (Gew.-Teile)	-	-	-	-	-	-	-	-
Alumina (0,6 µm*) (Gew.-Teile)	86	86	86	86	86	86	86	86
Silica (0,2 µm*) (Gew.-Teile)	4	4	4	4	4	4	4	4
Silicium (149 µm ≥) (Gew.-Teile)	4	4	4	4	4	4	4	4
Milchsäure (Gew.-Teile)	3	3	3	3	3	3	3	3
β-Naphthalinsulfonsäure (Gew.-Teile)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Destilliertes Wasser (Gew.-Teile)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Fließindex (mm)	8	8	8	8	8	8	9	10
Schüttichte	190	189	193	196	240	212	184	215
Oxidationsbeständigkeit (mm)	2,51	2,50	2,52	2,52	2,58	2,54	2,45	2,37
Korrosionsbeständigkeit (mm/h)	2,0	2,1	1,6	1,4	2,6	1,8	1,9	1,6
	4,0	4,2	3,2	2,9	2,1	2,8	2,5	3,2

*) Mittlere Teilchengröße gemäß Teilchengrößenanalysator mittels Laserbeugung.

Tabelle 6

	Test-Nr.									
	17	18	19	20	21	22	23			
Monolith. feuerfeste Materialien, enthaltend Graphit										
auf Graphit basierendes Pulver (Gew.-Teile)	22	-	6	6	6	6	6			
Graphit-Pulver (Gew.-Teile)	-	6	-	-	-	-	-			
Elektrisch geschmolzene Magnesia (40 µm bis 20 mm) (Gew.-Teile)	86	86	86	86	-	-	-			
Elektrisch geschmolzene Alumina (40 µm bis 5 mm) (Gew.-Teile)	-	-	-	-	72	72	72			
Alumina (0,6 µm*) (Gew.-Teile)	4	4	4	4	-	-	-			
Alumina (2,3 µm*) (Gew.-Teile)	-	-	-	-	7	7	7			
Silica (0,2 µm*) (Gew.-Teile)	4	4	4	4	4	4	4			
Siliciumcarbid (74 µm ≥) (Gew.-Teile)	-	-	-	-	3	3	3			
Silicium (149 µm ≥) (Gew.-Teile)	3	3	3	3	3	3	3			
Milchsäure (Gew.-Teile)	1,5	1,5	1,5	1,5	-	-	-			
Aluminiumhaltiger Zement (Gew.-Teile)	-	-	-	-	5	5	5			
β-Naphthalinsulfonsäure (Gew.-Teile)	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-			
Natriumtripolyphosphat (Gew.-Teile)	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1			
Destilliertes Wasser (Gew.-Teile)	12	11	8	8	6,5	6,3	8,3			
Fließindex (mm)	196	170	176	190	216	218	173			
Schüttdichte	2,29	2,46	2,48	2,41	2,87	2,89	2,82			
Oxidationsbeständigkeit (mm)	1,6	>20	5,1	9,8	2,5	2,3	7,2			
Korrosionsbeständigkeit (mm/h)	4,4	15,7	7,5	11,0	2,8	2,2	3,6			

*) Mittlere Teilchengröße gemäß Teilchengrößenanalysator mittels Laserbeugung.

d. Oxidationsbeständigkeit

Auf Magnesia basierende feuerfeste Materialien Nr. 1 bis 20, 24

Die jeweiligen Teststücke von 50 mm x 50 mm x 50 mm, die zur Untersuchung der Schüttdichte hergestellt wurden, werden erhitzt und 2 Stunden bei 1500°C in Luft aufbewahrt. Nach dem Abkühlen werden die Teststücke in der Mitte in 2 Hälften geschnitten und die Tiefe der decarburisierten Schichten in den Abschnitten wird als Index für die Oxidationsbeständigkeit gemessen. Als Vergleichsbeispiel wird ein ähnlicher Test durchgeführt bei einem nicht gebrannten Formstein auf Magnesia-Graphitbasis (Test Nr. 24) mit einem Gehalt von 15 Gew.% natürlichem Flockengraphit und mit einer Schüttdichte von 2,9. Die Tiefe der decarburisierten Schicht beträgt 4,6 mm. 5 10

Auf Aluminiumoxid (Alumina) basierende feuerfeste Materialien Nr. 21 bis 23, 25

Auf ähnliche Weise werden die jeweiligen Teststücke, die zur Untersuchung der Schüttdichte dienten, erhitzt und 5 Stunden an der Luft bei 1450°C gehalten. Nach dem Abkühlen werden die Teststücke in der Mitte zu zwei Hälften zerschnitten und die Tiefe der decarburisierten Schichten in den Abschnitten wird als Index der Oxidationsbeständigkeit gemessen. Als Vergleichsbeispiel wird ein ähnlicher Test durchgeführt bei einem nicht gebrannten Formstein auf Aluminiumoxid-Graphitbasis (Test Nr. 25), enthaltend 10 Gew.% natürlichen Flockengraphit und 5 Gew.% Siliciumcarbid, mit einer Schüttdichte von 2,9. Die Tiefe der decarburisierten Schicht beträgt 6,7 mm. 15 20

e. Korrosionsbeständigkeit

Auf Magnesia basierende feuerfeste Materialien Nr. 1 bis 20, 24

Teststücke der monolithischen feuerfesten Materialien, enthaltend Graphit, werden durch Gießen geformt. Abschnitte der Teststücke sind Trapezoide von 50 mm x 160 mm x 45 bis 95 mm. 6 dieser Teststücke werden kombiniert, einschließlich eines nicht gebrannten Formstein auf Magnesia-Graphitbasis (Nr. 24), der auf die gleiche Dimension zugeschnitten wurde und als Vergleichsbeispiel dient. Es wird eine Säule gebildet, welche ein hexagonales Loch (Innendurchmesser etwa 7,8 mm) im Zentrum aufweist. Die trapezoide Säule wird entlang der Seite gehalten. Die Teststücke, die zu der Säule kombiniert wurden, werden in einem Korrosionstestofen vom rotierenden Typ fixiert. Die Temperatur der Säule wird bei einem vorbestimmten Wert gehalten, während die Säule bei 20 U/min rotiert. 25 30 35

Ein Korrosionsmittel, das Schlacke und Kohlenstoffstahlstücke mit einem 1 : 1 Gew. Verhältnis umfaßt, wird in das zentrale Loch der Teststücke eingefüllt, und zwar zunächst mit 0,6 kg. Während man die Ofentemperatur bei 1650°C hält werden zusätzliche 300 g des korrosiven Mittels zugesetzt und gleichzeitig wird das korrosive Mittel in der gleichen Menge alle 30 Min. entnommen und auf diese Weise wird 5 Std. ein Korrosionstest vom Rotationstyp durchgeführt. Nach dem Abkühlen werden die jeweiligen Teststücke aus dem Ofen entnommen und in der Mitte in Längsrichtung in zwei Hälften zerschnitten. Die Korrosionsrate des jeweiligen Teststücks wird erhalten, indem man die Tiefe des am tiefsten korrodierten Bereichs feststellt und diese Tiefe als Index der Korrosionsbeständigkeit angibt. 40

Die Korrosionsrate eines nicht gebrannten Formsteins auf Magnesia-Graphitbasis (Test. Nr. 24) in diesem Test, beträgt 5,8 mm/Stunde. Die chemische Zusammensetzung der bei diesem Test verwendeten Schlacke war CaO 40%, CaF₂ 20%, SiO₂ 10% und Al₂O₃ 30%, jeweils als Gew.%. 45

Auf Aluminiumoxid basierende feuerfeste Materialien Nr. 21 bis 23, 25

Zum Test der monolithischen feuerfesten Materialien auf Aluminiumoxid-Graphitbasis werden Teststücke von 40 mm x 120 mm x 50 bis 83 mm mit einem trapezoiden Querschnitt durch Gießen hergestellt. Als Vergleichsbeispiel wird ein Teststück aus einem nicht gebrannten geformten feuerfesten Material auf Aluminiumoxid-Graphitbasis (Test Nr. 25) gebildet. 8 Stücke dieser Teststücke werden kombiniert unter Bildung eines oktagonalen Lochs (Innendurchmesser von etwa 8,7 cm) in ihrem zentralen Bereich. Die Stücke werden mit Mörtel fixiert bei einem Niveau einer geschmolzenen Metalloberfläche in einem Tiegel eines Induktionsofens. In diesem Tiegel wird ein Korrosionsmittel, das Gußeisen und Schlacke in einem 1 : 1 Verhältnis umfaßt, mit insgesamt etwa 50 kg eingefüllt. Das Mittel wird geschmolzen und durch Induktionsheizen 5 Stunden bei 1500°C gehalten. Nach dem Abkühlen wird das jeweilige Teststück herausgenommen und in Längsrichtung in zwei Hälften zerschnitten. Die Korrosionsrate wird auf der Basis der maximalen Korrosionstiefe untersucht. Die Korrosionsrate bei den nicht gebrannten Formkörpern auf Aluminiumoxid-Graphitbasis (Test Nr. 25) in diesem Test beträgt 3,4 mm/Stunde. Die chemische Zusammensetzung der bei diesem Test verwendeten Schlacke beträgt CaO 50%, CaF₂ 25%, SiO₂ 10% und FeO 15%, jeweils als Gew.%. 50 55 60

Aus diesen Testergebnissen geht eindeutig hervor, daß der Absolutwert des Zeta-Potentials und die Dispersioneigenschaft in Bezug auf Wasser bei den auf Graphit basierenden Pulvern, auf deren Teilchenoberflächen die hydrophilen kleinen Teilchen haften ausgezeichnet sind im Vergleich mit denen von Pulvern auf Graphitbasis ohne die Oberflächenbehandlung oder einer Oberflächenbehandlung mittels beliebiger herkömmlicher Technologie. Es werden gleichermaßen ausgezeichnete Dispersioneigenschaften erhalten, und zwar sowohl im Fall des Anheftens einer Art von hydrophilen kleinen Teilchen auf den Oberflächen der Graphitteilchen als auch im Falle 65

des Anheftens von 2 Arten oder mehr der hydrophilen kleinen Teilchen auf den Oberflächen der Graphitteilchen.

Aus den Ergebnissen des Tests Nr. 20 geht hervor, daß das Pulver auf Graphitbasis, daß einer CVD-Beschichtung mit SiC in SiO₂ gas unterzogen wurde, einen großen Absolutwert des Zeta-Potentials aufweist und die Dispersionseigenschaft hervorragend ist. Da jedoch die Porosität ebenfalls groß ist, wird dessen Funktion einschließlich die Korrosionsbeständigkeit schlecht, wenn es zur Herstellung von monolithischen feuerfesten Materialien genutzt wird. Der Grund dafür ist, daß die Schüttdichte reduziert wird, da die Oberflächen der Graphitteilchen eine poröse, zerrissene Struktur aufweisen.

Bei den monolithischen feuerfesten Materialien, die aus dem erfindungsgemäßen Pulvergemisch für monolithische Materialien zusammengesetzt sind, d. h. unter Verwendung eines Materials, das mit den hydrophilen, auf Graphit basierenden Pulvern erhalten wurde, ist beim Vermischen mit Wasser als Dispersionsmedium der Fluß der Charge ausgezeichnet, selbst dann, wenn eine verringerte Menge an Wasser zugesetzt wird. Die Schüttdichte eines Formkörpers des monolithischen feuerfesten Materials, das durch Formen der Charge erhalten wird, ist groß und der Formkörper hat ausgezeichnete Eigenschaften hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit und Oxidationsbeständigkeit.

Ferner stellt man beim Vergleich der geformten feuerfesten Materialien (Formsteine) mit Graphitgehalt, welche eine bemerkenswerte Leistungsfähigkeit aufweisen und welche derzeit auf dem Gebiet der Eisen- und Stahlherstellung genutzt werden, mit den erfindungsgemäßen monolithischen, graphithaltigen feuerfesten Materialien fest, daß kein großer Unterschied zwischen beiden Materialien hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit und Oxidationsbeständigkeit besteht. Die monolithischen feuerfesten Materialien haben jedoch den Vorteil, daß sie ohne Verbindungsstellen oder Fugen genutzt werden können, bei denen die Korrosionsbeständigkeit gering ist. Folglich werden monolithische feuerfeste Materialien mit Graphitgehalt geschaffen, die ein hervorragendes Kosten/Leistungsfähigkeitsverhältnis aufweisen und die zu einer signifikanten Einsparung von Arbeitsleistung und Energie beitragen, was bei Herstellungsverfahren und beim Betrieb von Bedeutung ist.

Das auf Graphit basierende Pulver, das bei dem Pulvergemisch für monolithische feuerfeste Materialien mit Graphitgehalt gemäß der vorliegenden Erfindung genutzt wird, weist einen großen Absolutwert des Zeta-Potentials in Wasser auf und zeigt ausgezeichnete Dispersionseigenschaften bei Verwendung von Wasser als Dispersionsmedium, jeweils verglichen mit dem Graphitpulver, daß keinerlei Oberflächenbehandlung unterzogen wurde, oder den Pulvern auf Graphitbasis, die mit herkömmlichen Methoden oberflächenbehandelt wurden.

Es können somit erfindungsgemäß monolithische feuerfeste Materialien mit Graphitgehalt geschaffen werden, ohne irgendein organisches Lösungsmittel zu verwenden. Nachteilige Effekte des Lösungsmittels auf die Arbeitsplatzumgebung werden daher vermieden. Es wird eine ausgezeichnete Dispersionseigenschaft gegenüber Wasser erreicht und man erhält einen Formkörper mit großer Schüttdichte. Die erhaltenen Formkörper haben hervorragende Eigenschaften hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit und eine ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit.

Durch Auswahl des Materials für die hydrophilen kleinen Teilchen, die auf den Teilchenoberflächen des Graphitpulvers angeheftet werden sollen oder, indem man 2 Arten oder mehr der hydrophilen kleinen Teilchen auf den Oberflächen anheftet, kann ein Pulver auf Graphitbasis erhalten werden, das außer der hydrophilen Eigenschaft andere vorteilhafte Eigenschaften aufweist und dadurch kann die Erfindung monolithische, feuerfeste Materialien mit Graphitgehalt liefern, die auch bei der Oxidationsbeständigkeit oder dergl. hervorragend sind.

Indem man die mechanische Schlagbehandlung auf ein Gemisch aus dem Graphitpulver und den Pulvern der kleinen Teilchen mit hydrophiler Eigenschaft anwendet, kann das auf Graphit basierende Pulver mit hervorragender Dispersionseigenschaft hinsichtlich Wasser in einfacher und effizienter Weise erhalten werden. Selbst dann, wenn die Teilchengestalt des Graphitpulvers flockenartig oder nadelartig mit einem großen Aspektverhältnis ist, kommt es zu einer Reduzierung des Aspektverhältnisses, da die Behandlung zu einer Umformung der Teilchengestalt zu sphärischen oder ellipsoidalen Formen führt. Die Behandlung des Anheftens der hydrophilen kleinen Teilchen auf die Teilchenoberflächen des Graphitpulvers, die gleichzeitig durchgeführt wird, liefert somit ein Pulver auf Graphitbasis mit ausgezeichneter Packungseffizienz. Falls dieses als monolithisches feuerfestes Material verwendet wird erhält man einen Formkörper mit hoher Schüttdichte.

Durch Verwendung von Wasser als Dispersionsmedium, konnte nach der herkömmlichen Technologie ein Formkörper eines monolithischen feuerfesten Materials mit Graphitgehalt mit großer Schüttdichte nicht erhalten werden. Diese Technologie wurde daher auf dem Gebiet der Eisenherstellung und Stahlherstellung noch nicht viel genutzt da die Materialien unzureichend hinsichtlich Oxidationsbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit waren. Mit der Erfindung ist es jetzt möglich, einen Formkörper aus monolithischem feuerfesten Material mit einer großen Schüttdichte zu erhalten, und zwar durch Verwendung des erfindungsgemäßen Pulvergemisches für monolithische graphithaltige feuerfeste Materialien und durch Verwendung als Wasser als Dispersionsmedium. Die Oxidationsbeständigkeit und die Korrosionsbeständigkeit des Materials werden beträchtlich verbessert. Folglich können die bei den monolithischen feuerfesten Materialien inhärenten Charakteristika der Arbeitseinsparung und Energieeinsparung auch für die graphithaltigen monolithischen feuerfesten Materialien genutzt werden und der industrielle Wert dieser Nutzung ist groß.

Patentansprüche

1. Pulvergemisch für monolithisches, graphithaltiges feuerfestes Material, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulvergemisch hauptsächlich zusammengesetzt ist aus einem auf Graphit basierenden Pulver und feuerfesten Verbindungspulvern;
bei jedem Teilchen des auf Graphit basierenden Pulvers kleine Teilchen von mindestens einem Material mit

hydrophilen Eigenschaften, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Metalloxid, einem Metallcarbid, einem Metallnitrid, einem Metallborid und Metallen, mit einer mittleren Teilchengröße, die kleiner ist als die der Graphitteilchen, fest auf den Oberflächen der Graphitteilchen haften; und
das auf Graphit basierende Pulver in dem Pulvergemisch mit 2 bis 40 Gew.% enthalten ist, ausgedrückt als Menge an Kohlenstoff.

2. Pulvergemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das auf Graphit basierende Pulver in dem Pulvergemisch mit 4 bis 25 Gew.%, ausgedrückt als Menge an Kohlenstoff, enthalten ist.

3. Pulvergemisch gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße der erwähnten kleinen Teilchen mit hydrophiler Eigenschaft nicht größer ist als 40% der mittleren Teilchengröße der Graphitteilchen.

4. Pulvergemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die kleinen Teilchen mit hydrophiler Eigenschaft mindestens ein Material sind, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Siliciumcarbid, Silicium und Aluminium.

5. Pulvergemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die feuerfesten Verbindungspulver Magnesiumoxid (Magnesia) oder Aluminiumoxid (Alumina) sind.

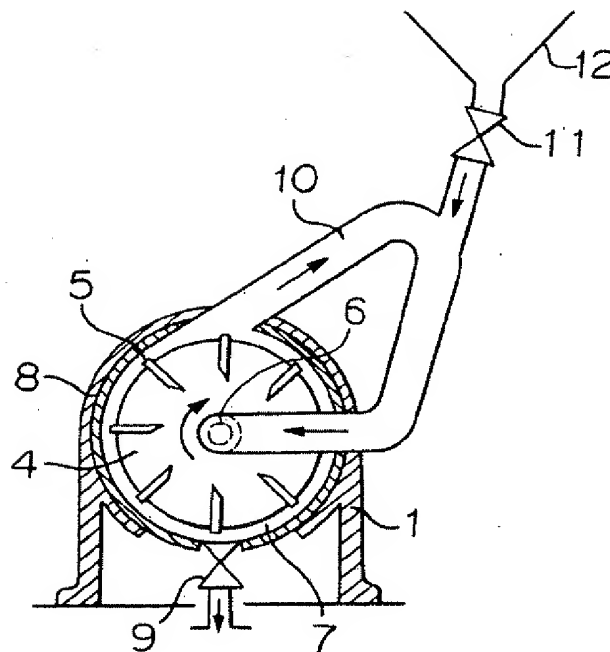
6. Verfahren zur Herstellung eines Pulvergemisches für monolithische, graphithaltige feuerfeste Materialien, umfassend die folgenden Verfahrensstufen:

Durchführung einer mechanischen Schlagbehandlung in einem Hochgeschwindigkeitsgasstrom bei einem Gemisch von 70 bis 97 Gew.% Graphitpulver und 3 bis 30 Gew.% Pulvern, die aus Teilchen zusammengesetzt sind von mindestens einem Material mit hydrophilen Eigenschaften, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Metalloxid, einem Metallcarbid, einem Metallnitrid, einem Metallborid und Metallen, und wobei deren mittlere Teilchengröße nicht größer ist als 40% derjenigen der Graphitteilchen des Graphitpulvers, um auf diese Weise ein Pulver auf Graphitbasis zu bilden, bei dem auf jeder Oberfläche der Graphitteilchen kleine Teilchen mit hydrophilen Eigenschaften haften; und

Vermischen des auf Graphit basierenden Pulvers mit feuerfesten Verbindungspulvern, wobei ein Mischungsverhältnis des auf Graphit basierenden Pulvers von 2 bis 40 Gew.%, ausgedrückt als Kohlenstoffmenge desselben, vorliegt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

FIGUR 1



FIGUR 2

